



KAJIMARU et al.
Appl. No. 04/961,412
Filed 9/25/01
Docket No. 0020-4908P
Birch, Stewart, Kolashin
Birch, LLP
(703) 705-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 8月20日

出願番号

Application Number:

特願2001-249084

出願人

Applicant(s):

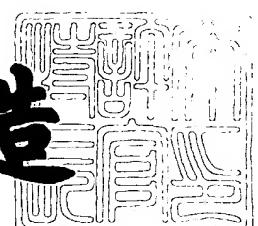
ユニチカ株式会社

RECEIVED
DEC 06 2001
TC 1700

2001年 9月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3087978

【書類名】 特許願
【整理番号】 179308
【提出日】 平成13年 8月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 67/00
【発明者】
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央
研究所内
【氏名】 梶丸 弘
【発明者】
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央
研究所内
【氏名】 白澤 大輔
【発明者】
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央
研究所内
【氏名】 田中 亨
【発明者】
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央
研究所内
【氏名】 國領 佐知子
【特許出願人】
【識別番号】 000004503
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
【氏名又は名称】 ユニチカ株式会社
【代理人】
【識別番号】 100062144
【弁理士】
【氏名又は名称】 青山 葵

【選任した代理人】

【識別番号】 100103115

【弁理士】

【氏名又は名称】 北原 康廣

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-296526

【出願日】 平成12年 9月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9802484

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂水性分散体およびその製造方法および水性コーティング組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸価が8~40mgKOH/gであり、かつ重量平均分子量が9000以上であるポリエステル樹脂を含有する水性分散体であって、有機溶剤の含有率が0.5質量%未満であることを特徴とするポリエステル樹脂水性分散体。

【請求項2】 ポリエステル樹脂が、その構成酸成分として芳香族多塩基酸を70モル%以上含むポリエステル樹脂である請求項1記載のポリエステル樹脂水性分散体。

【請求項3】 ポリエステル樹脂が、その構成アルコール成分として主としてネオペンチルグリコールとエチレングリコールとからなるポリエステル樹脂である請求項1又は2記載のポリエステル樹脂水性分散体。

【請求項4】 ポリエステル樹脂が、その構成アルコール成分として主として1,2-プロパンジオールとエチレングリコールとからなるポリエステル樹脂である請求項1又は2記載のポリエステル樹脂水性分散体。

【請求項5】 ポリエステル樹脂と塩基性化合物を水性媒体中に仕込んで水性化を行なうことにより、まず有機溶剤の含有率が0.5質量%以上のポリエステル樹脂水性分散体を得、次いで前記水性分散体から有機溶剤を除去することを特徴とする請求項1~4いずれかに記載のポリエステル樹脂水性分散体の製造方法。

【請求項6】 請求項1~4記載のポリエステル樹脂水性分散体に、硬化剤を配合して得られることを特徴とする水性コーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基材に塗布され耐水性、耐溶剤性に優れた被膜を形成するポリエステル樹脂水性分散体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

多塩基酸成分と多価アルコール成分とより構成される高分子量のポリエステル樹脂は、被膜形成用樹脂として、被膜の加工性、有機溶剤に対する耐性（耐溶剤性）、耐候性、各種基材への密着性等に優れることから、塗料、インキ、接着剤、コーティング剤等の分野におけるバインダー成分として大量に使用されている。

特に近年、環境保護、省資源、消防法等による危険物規制、職場環境改善の立場から有機溶剤の使用が制限される傾向にあり、上記の用途に使用できるポリエステル樹脂系バインダーとして、ポリエステル樹脂を水性媒体に微分散させたポリエステル樹脂水分散体の開発が盛んに行われている。

【0003】

例えば、特開平9-296100号公報には、酸価が10～40mgKOH/g、重量平均分子量が9000以上であるポリエステル樹脂を水性媒体中に分散させたポリエステル樹脂水分散体が提案されており、かかる水分散体を用いると加工性、耐水性、耐溶剤性等の性能に優れた被膜を形成できることが記載されている。

【0004】

上記のポリエステル樹脂水分散体は、各種の基材に対するコーティング剤として使用でき、高性能のポリエステル樹脂被膜を密着性良く形成できるものではあるが、当該分散体を長期間保存すると、ポリエステル樹脂の分子量が低下する傾向があり、そのため当該分散体により形成される樹脂被膜の加工性、耐水性、耐溶剤性等の性能が低下するという問題を引き起こす可能性があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような現状を鑑みてなされたものであり、長期間保存した場合でも分子量の安定性に優れたポリエステル樹脂水性分散体を提供することを課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような課題を解決するために銳意研究を重ねた結果、酸価及び重量平均分子量の制御されたポリエステル樹脂を有機溶剤を含む水性媒体に

分散させ、次いで、このようにして得られたポリエステル樹脂水性分散体から有機溶剤を脱溶剤して有機溶剤の含有量を低減することにより、分子量の安定性に優れるポリエステル樹脂水性分散体が得られることを見出し、本発明に到達した。

本発明のポリエステル樹脂水性分散体は上記のように分子量安定性に優れ、長期間保存されてもほとんど分子量は低下しないため、長期間保存された本発明の水性分散体を用いても、加工性、耐水性および耐溶剤性に優れた樹脂被膜を形成できる。

また、本発明のポリエステル樹脂水性分散体は有機溶剤の量が有効に低減されているため、環境保護、職場環境の改善の立場から優れており、また当該分散体を耐溶剤性の悪い基材上や耐溶剤性の悪いインク層上にコーティングしても、基材表面が損傷したり、インク滲みやインク剥がれが起こったりしない。

【0007】

すなわち、本発明の要旨は、酸価が8～40mgKOH/gであり、かつ重量平均分子量が9000以上であるポリエステル樹脂と有機溶剤とを含有し、該有機溶剤の含有率が0.5質量%未満であることを特徴とするポリエステル樹脂水性分散体である。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明のポリエステル樹脂水性分散体（以下、水性分散体）は、水性媒体中に、酸価が8～40mgKOH/gでありかつ重量平均分子量が9000以上であるポリエステル樹脂が含まれた液状物である。

まず、ポリエステル樹脂について説明する。

【0009】

ポリエステル樹脂の酸成分としては、芳香族多塩基酸、脂肪族多塩基酸、脂環式多塩基酸等がある。芳香族多塩基酸のうち芳香族ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等が挙げられ、脂肪族多塩基酸のうち脂肪族ジカルボン酸の例としては、シュウ酸、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、

セバシン酸、ドデカン二酸、水添ダイマー酸等の飽和ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、ダイマー酸等の不飽和ジカルボン酸等が挙げられ、脂環式多塩基酸のうち脂環式ジカルボン酸の例としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸及びその無水物、テトラヒドロフタル酸及びその無水物等を例示できる。

また、必要に応じて被膜の耐水性を損なわない範囲で、少量の5-ナトリウムスルホイソフタル酸や5-ヒドロキシイソフタル酸等も酸成分として用いることができる。

【0010】

上記した酸成分の中でも、芳香族多塩基酸が好ましく、ポリエステル樹脂の酸成分に占める芳香族多塩基酸の割合としては、70モル%以上が好ましく、80モル%以上が特に好ましい。芳香族多塩基酸の割合を増すことにより、脂肪族や脂環式のエステル結合よりも加水分解され難い芳香族エステル結合が樹脂骨格に占める割合が増すため、水性分散体より形成される被膜（以下、樹脂被膜と記す）の硬度、耐水性、耐溶剤性が向上し、さらには水性分散体の保存安定性が向上するので好ましい。ここで、保存安定性とは、水性分散体が長期保存されたときに、分散樹脂粒子が沈殿せず、安定的に均一に分散し得る性質をいう。

【0011】

さらに、樹脂被膜の諸性能とバランスをとりながらその加工性、硬度、耐水性、耐溶剤性、耐候性等を向上させることができる点において、上記した芳香族多塩基酸の中でもテレフタル酸とイソフタル酸が好ましく、テレフタル酸が特に好ましい。

【0012】

また、酸成分としては、3官能以上の多塩基酸、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロ

トリメリテート)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸等が含まれていてもよい。このとき、樹脂被膜の加工性を良好に保つ点において、ポリエステル樹脂の酸成分に占める3官能以上の多塩基酸の割合としては、10モル%以下が好ましく、8モル%以下がより好ましく、5モル%以下が特に好ましい。

【0013】

ポリエステル樹脂のアルコール成分としては、炭素数が好ましくは2~10の脂肪族グリコール、炭素数が好ましくは6~12の脂環式グリコール、エーテル結合含有グリコール等がある。そのような脂肪族グリコールの例としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等が挙げられ、脂環式グリコールの例としては、1,4-シクロヘキサンジメタノールが挙げられ、エーテル結合含有グリコールの例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

なお、エーテル構造が多くなるとポリエステル樹脂の耐水性、耐候性を低下させる場合があるので、エーテル結合含有グリコールの使用量としては、樹脂被膜の耐水性や耐候性が損なわれない範囲にとどめることが好ましい。

【0014】

また、ビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドをそれぞれ1~数モル付加して得られるグリコール類(例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなど)、さらには、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等もアルコール成分として使用することができる。

【0015】

上記したアルコール成分の中でも、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコールの3種が特に好ましく使用できる。1,2-プロパンジオールとエチレングリコール、又はネオペンチルグリコールとエチレングリコールとを主成分として使用することが好ましい。また、3種を併用することも

できる。エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-プロパンジオールは工業的に多量に生産されているので安価であり、しかも樹脂被膜の諸性能にバランスがとれ、エチレングリコールは特に樹脂被膜の耐薬品性を向上させ、ネオペンチルグリコール、1,2-プロパンジオールは特に樹脂被膜の耐候性を向上させるという長所を有する。

【0016】

ポリエステル樹脂のアルコール成分に占める1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール及びエチレングリコールの合計の割合としては、50モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、70モル%以上が特に好ましい。この際、上記3種のアルコール成分の合計量の10~65モル%がエチレングリコールであることが好ましい。

【0017】

また、アルコール成分としては、3官能以上の多価アルコール、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が含まれていてもよい。このとき、樹脂被膜の加工性を良好に保つ点において、ポリエステル樹脂のアルコール成分に占める3官能以上の多価アルコールの割合としては、10モル%以下が好ましく、8モル%以下がより好ましく、5モル%以下が特に好ましい。

【0018】

具体的なポリエステル樹脂のモノマー構成としては、次のような各共重合体が挙げられる。すなわち、テレフタル酸 (TPA) /エチレングリコール (EG) /ネオペンチルグリコール (NPG) 、TPA/イソフタル酸 (IPA) /EG/NPG、TPA/アジピン酸 (ADA) /EG/NPG、TPA/IPA/ADA/EG/NPG、TPA/セバシン酸 (SEA) /EG/NPG、TPA/IPA/SEA/EG/NPG、TPA/EG/1,2-プロパンジオール (PG) 、TPA/IPA/EG/PG、TPA/EG/NPG/PG、TPA/IPA/EG/NPG/PG、TPA/ADA/EG/PG、TPA/IPA/ADA/EG/NPG/PG、TPA/IPA/ADA/EG/NPG/PG、TPA/SEA/EG/PG、TPA/IPA/SEA/EG/PG、TPA/SEA/EG/NPG/PG、TPA/IPA/SEA/EG/NPG/PG、TPA/EG/PG/2,2-ビス (4-ヒドロキシエトキシフェニル) プロパン (BAEO) 、TPA/IPA/EG/PG/BAEO、TPA/EG/NPG/PG/BAEO、TPA/IPA/EG/NPG/PG/BAEO、TPA/ADA/EG/PG/BAEO、TPA/IPA/ADA/EG/PG/BAEO、TPA/

ADA/EG/NPG/PG/BAEO、TPA/IPA/ADA/EG/NPG/PG/BAEO、TPA/SEA/EG/PG/BAEO、TPA/IPA/SEA/EG/PG/BAEO、TPA/SEA/EG/NPG/PG/BAEO、TPA/IPA/SEA/EG/NPG/PG/BAEO、TPA/EG/BAEO、TPA/IPA/EG/BAEO、TPA/EG/NPG/BAEO、TPA/IPA/EG/NPG/BAEO、TPA/ADA/EG/BAEO、TPA/IPA/ADA/EG/BAEO、TPA/ADA/EG/NPG/BAEO、TPA/IPA/ADA/EG/NPG/BAEO、TPA/IPA/SEA/EG/BAEO、TPA/IPA/SEA/EG/NPG/BAEO、TPA/IPA/SEA/EG/NPG/BAEOなどである。なかでも、TPA/IPA/EG/NPG、TPA/IPA/EG/NPG、TPA/EG/PG、TPA/IPA/EG/NPG/BAEO、TPA/IPA/ADA/EG/NPGの各共重合体は、被膜としたときの耐薬品性と加工性とのバランスが取れているため特に好ましい。

【0019】

また、ポリエステル樹脂には、必要に応じて、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の脂肪酸やそのエステル形成性誘導体、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、4-ヒドロキシフェニルステアリン酸等の高沸点のモノカルボン酸、ステアリルアルコール、2-フェノキシエタノール等の高沸点のモノアルコール、 ϵ -カプロラクトン、乳酸、 β -ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸等のヒドロキカルボン酸やそのエステル形成性誘導体が共重合されていてもよい。

【0020】

ポリエステル樹脂の酸価としては、8~40mgKOH/gが必要であり、8~30mgKOH/gが好ましく、8~25mgKOH/gが特に好ましい。酸価が40mgKOH/gを超える場合は、樹脂被膜の耐水性や耐溶剤性が不足する傾向がある。一方、酸価が8mgKOH/g未満では、水性媒体中にポリエステル樹脂を分散させるのが難しく、均一な水性分散体が得られにくくなり、その結果として水性分散体の保存安定性が悪くなる傾向がある。

【0021】

また、ポリエステル樹脂の重量平均分子量としては、9000以上が必要であり、14000以上が好ましく、16000以上が特に好ましい。重量平均分子量が9000未満では、樹脂被膜の耐水性や耐溶剤性が不足し、また、樹脂被膜の加工性が不足する傾向がある。

なお、ポリエステル樹脂に十分な酸価を付与させ易い点から、重量平均分子量

は45000以下が好ましく、40000以下がより好ましく、35000以下が特に好ましい。

【0022】

また、ポリエステル樹脂には水酸基が含まれていてもよく、耐水性を考慮すると、水酸基価は、30mgKOH/g以下が好ましく、20mgKOH/g以下がより好ましい。

【0023】

また、ポリエステル樹脂のガラス転移温度 (T_g と略記する) は、特に限定されないが、樹脂被膜の硬度と加工性とのバランスがとり易いという点から、0~100°Cが好ましく、40~100°Cがより好ましく、60~100°Cがさらに好ましく、80~100°Cが特に好ましい。

【0024】

また、本発明の水性分散体中に分散しているポリエステル樹脂粒子の形状は、特に限定されないが、水性分散体の保存安定性が向上するという点から、球形に近いことが好ましく、任意の50個のポリエステル樹脂粒子の短径と長径との比D(短径を長径で除した値)の平均値D(ave)は0.8以上が好ましく、0.9以上がより好ましく、0.95以上がさらに好ましい。

【0025】

また同様に、本発明の水性分散体中に分散しているポリエステル樹脂粒子の平均粒径や粒度分布についても、特に限定されないが、水性分散体の保存安定性が向上するという点から、平均粒径は10 μm 以下が好ましく、5 μm 以下がより好ましく、1 μm 以下がさらに好ましく、0.5 μm 以下が特に好ましい。

【0026】

ポリエステル樹脂は、前述した酸成分とアルコール成分とを用い、公知の重縮合方法によって製造することができる。

好ましい方法として以下の製造法が挙げられる。

(a) 全モノマー成分及び／又はその低重合体を不活性雰囲気下で180~250°C、2.5~10時間程度反応させてエステル化反応を行い、引き続いてエステル交換反応触媒の存在下、1Torr以下の減圧下に220~280°Cの温度で所望の分子量に達するまで重縮合反応を進めてポリエステル樹脂を得る方法、

(b) 前記重縮合反応を、目標とする分子量に達する以前の段階で終了し、反応生成物を次工程でエポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、ビスオキサゾリン系化合物等から選ばれる鎖長延長剤と混合し、短時間反応させることにより高分子量化を図る方法、

(c) 前記重縮合反応を目標とする分子量以上の段階まで進めておき、モノマー成分をさらに添加し、不活性雰囲気、常圧～加圧系で解重合を行うことで目標とする分子量のポリエステル樹脂を得る方法等を挙げることができる。

【0027】

本発明においては、酸価や重量平均分子量を制御しやすいという点から(c)の方法が特に好ましい。この際、解重合のために添加するモノマー成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、無水トリメリット酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などが好ましく用いられる。また、この際、水酸基価を同時に制御するためにアルコール成分を添加することもでき、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリンなどが好ましく用いられる。

【0028】

なお、ポリエステル樹脂の水性化に寄与するカルボキシル基は、樹脂骨格中に存在するよりも樹脂分子鎖の末端に偏在していることが、被膜の耐熱水性の面から好ましい。副反応やゲル化等を伴わずにそのようなポリエステル樹脂を得る方法としては、上記した方法(a)において重縮合反応開始時以降に3官能以上の多塩基酸もしくはそのエステル形成性誘導体を添加するか、又は重縮合反応の終了直前に多塩基酸の酸無水物を添加する方法、上記した方法(b)において大部分の分子鎖末端がカルボキシル基である低分子量ポリエステル樹脂を鎖長延長剤により高分子量化させる方法、あるいは上記した方法(c)において解重合剤として多塩基酸もしくはそのエステル形成性誘導体を使用する方法等を例示できる。

【0029】

本発明の水性分散体は、上記のポリエステル樹脂が水性媒体に分散もしくは溶解されている。ここで、水性媒体とは、水と有機溶剤を主成分とする液体からな

る媒体であり、後述する塩基性化合物を含有していてもよい。

【0030】

本発明の水性分散体において、ポリエステル樹脂の含有率としては、成膜条件、目的とする樹脂被膜の厚さや性能等により適宜選択でき、特に限定されるものではないが、コーティング組成物の粘性を適度に保ち、かつ良好な被膜形成能を発現させる点で、1~60質量%が好ましく、3~55質量%がより好ましく、5~50質量%がさらに好ましく、10~45質量%が特に好ましい。

【0031】

本発明の水性分散体において、ポリエステル樹脂のカルボキシル基は、塩基性化合物によって中和されていることが好ましく、生成したカルボキシルアニオン間の電気反発力によって微粒子間の凝集が防がれ、水性分散体に安定性が付与される。

【0032】

そのような目的で用いられる塩基性化合物としては、被膜形成時に揮散しやすい点から、沸点が250°C以下さらには160°C以下の有機アミン、あるいはアンモニアが好ましい。好ましく用いられる有機アミンの具体例としては、トリエチルアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等が挙げられる。なかでもトリエチルアミンが最も好ましい。

【0033】

上記の塩基性化合物の使用量としては、ポリエステル樹脂中に含まれるカルボキシル基の量に応じて、少なくともこれを部分中和し得る量、すなわち、カルボキシル基に対して0.2~2倍当量が好ましく、0.4~1.5倍当量がより好ましい。塩

基性化合物の使用量が0.2倍当量以上であれば保存安定性が十分に付与でき、2倍当量以下であれば水性分散体を著しく増粘させることはないので好ましい。

【0034】

また、本発明において、水性分散体が含有する有機溶剤の含有率は0.5質量%未満である。有機溶剤の含有率が0.5質量%以上の場合、当該水性分散体を長期間保存したとき、ポリエステル樹脂の分子量が顕著に低下する。このため、長期間保存された水性分散体を用いて形成された樹脂被膜は加工性、耐水性および耐溶剤性が低下している可能性がある。また、有機溶剤の含有率が0.5質量%以上の場合には、耐溶剤性の悪い基材上や耐溶剤性の悪いインク層上に、コーティングした場合、基材表面が損傷したり、インク滲みやインク剥がれ等の問題を引き起こす場合がある。

【0035】

有機溶剤の含有率は、長期保存における分子量安定性（分子量の維持）を考慮すると、0.3質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましい。また、後述のように本発明の水性分散体は、0.5質量%以上の有機溶剤を含む水性分散体から有機溶剤を除去することで得ることができるが、除去することによって分析機器の検出限界（本発明の測定に使用した方法では0.01質量%）より低い有機溶剤含有率を達成するためには、溶剤を留去する装置の減圧度を高めたり、操業時間を長くするなどが必要となるため、こうした生産性を考慮すると、有機溶剤の含有率は0.01質量%以上であることが好ましい。

【0036】

有機溶剤としては、20°Cにおける水に対する溶解性が5g/L以上のものが好ましく用いられ、さらに好ましくは10g/L以上である。

なお、有機溶剤の沸点としては、250°C以下が好ましく、150°C以下がより好ましい。250°Cを超えると樹脂被膜から乾燥によって揮散させることが困難になる。

【0037】

本発明において使用される有機溶剤の具体例としては、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノ

ール、*tert*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、*sec*-アミルアルコール、*tert*-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のエステル類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレン glycol、プロピレン glycolモノメチルエーテル、プロピレン glycolモノブチルエーテル、プロピレン glycolメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体、さらには、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル等が挙げられ、これらを2種以上を混合して使用してもよい。

【0038】

上記の有機溶剤の中でも、水性媒体中から有機溶剤を除去し易いという点から、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。

【0039】

また、本発明の水性分散体には、必要に応じて保護コロイド作用を有する化合物が添加されていてもよい。保護コロイド作用とは、水性媒体中の樹脂微粒子の表面に吸着し、いわゆる、「混合効果」、「浸透圧効果」、「容積制限効果」と

呼ばれる安定化効果を示して樹脂微粒子間の吸着を防ぐ作用をいう。そのような保護コロイド作用を有する化合物としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、変性デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を一成分とするビニルモノマーの重合物、ポリイタコン酸、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、膨潤性雲母等を例示することができる。

【0040】

さらに、本発明の水性分散体には、必要に応じてレベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤等の各種薬剤や、水性ウレタン樹脂や水性アクリル樹脂等の水性樹脂組成物、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック等の顔料あるいは染料が添加されていてもよい。

【0041】

本発明において、水性分散体を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、ポリエステル樹脂と塩基性化合物を水性媒体中（有機溶剤の含有率は0.5質量%以上）に一括で仕込んで水性化を行なうことにより、まず、有機溶剤の含有率が0.5質量%以上の水性分散体Aを製造し、次いで該水性分散体Aから有機溶剤を除去する、という2段階の工程を経ることにより本発明の水性分散体を得ることができる。

【0042】

以下に、上記の2段階で行う場合の好ましい方法について詳細に説明する。

まず、水性分散体Aの製造方法について説明する。

液体を投入できる槽を備え、槽内に投入された水性媒体と樹脂粉末ないしは粒状物との混合物を適度に攪拌できる装置を用意する。そのような装置としては、固／液攪拌装置や乳化機として広く当業者に知られている装置を使用することができ、通常は簡易的な蓋部を備え付け、常圧または微加圧下で使用されるが、必要に応じて、0.1MPa以上の加圧が可能な装置を使用することもできる。

【0043】

この装置の槽内に水、塩基性化合物及び有機溶剤とからなる水性媒体、並びに粒状ないしは粉末状のポリエステル樹脂を投入し、好ましくは40℃以下の温度で

攪拌混合して粗分散させる。この際に、ポリエステル樹脂の形状が、粗分散が困難なシート状や大きな塊状である場合には、下記の加熱工程に移行すればよい。次いで、槽内の温度を好ましくはポリエステル樹脂の T_g 以上あるいは45°C以上の温度に保ちつつ、好ましくは15~120分間攪拌を続けることによりポリエステル樹脂を十分に水性化させ、その後、好ましくは攪拌下で40°C以下に冷却することにより、水性分散体Aを得ることができる。槽内の加熱方法としては槽外部からの加熱が好ましく、例えば、オイルバスやウォーターバスを使用して外部加熱を行うことや、槽自体にジャケットを備え付け、そのジャケット内に加熱されたオイルまたは水を流すことにより、槽内を外部加熱する方法を挙げができる。

槽内の冷却方法としては、例えば、室温で自然放冷する方法や上記加熱方法において、0~40°Cのオイルまたは水を使用して冷却する方法を挙げができる。

【0044】

なお、この後必要に応じてさらにジェット粉碎処理を行ってもよい。ここでいうジェット粉碎処理とは、ポリエステル樹脂分散体のような流体を、高圧下でノズルやスリットのような細孔より噴出させ、樹脂粒子同士や樹脂粒子と衝突板等とを衝突させて、機械的なエネルギーによって樹脂粒子をさらに細粒化することであり、そのための装置の具体例としては、A.P.V.GAULIN社製ホモジナイザー、みずほ工業社製マイクロフルイタイマーM-110E/H等が挙げられる。

【0045】

次いで、このようにして得られた水性分散体Aから有機溶剤を除去することにより本発明の水性分散体を得ることができる。

有機溶剤の除去方法としては、常圧または減圧下で水性分散体Aを攪拌しながら加熱し、有機溶剤を留去する方法を挙げることができる。有機溶剤の含有率はガスクロマトグラフィーで定量することができ、含有率が0.5質量%以上の場合には、上記と同様にして有機溶剤の留去作業を繰り返し行えばよい。また、水性媒体が留去されることにより、固体分濃度が高くなるために、例えば、粘度が上昇し作業性が悪くなるような場合には、予め水性分散体Aに水を添加しておくこ

ともできる。

【0046】

このようにして得られた水性分散体の固形分濃度の調整方法としては、所望の固形分濃度以上に水性媒体を留去した後で、水により希釈することが好ましい。

【0047】

上記のようにして、本発明の水性分散体は、ポリエステル樹脂が水性媒体中に分散又は溶解され、均一な液状に調製されて得られる。ここで、均一な液状であるとは、外観上、水性分散体中に沈殿、相分離あるいは皮張りといった、固形分濃度が局部的に他の部分と相違する部分が見いだされない状態にあることを言う。

また、調製直後の水性分散体中には粗大な粒子が含まれないことが好ましい。ここで粗大な粒子とは、具体的には、水性分散体を300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）で加圧濾過（空気圧0.2MPa）した際に、フィルター上に残存するような粒子のことであり、水性分散体への粗大な粒子の混入を防ぐ目的で、製造工程中に上記の濾過等を行ってもよい。

【0048】

こうして製造された本発明の水性分散体は、環境温度変化による粘度変化が小さいという特長を有し、被膜形成時の厚み制御がしやすいという作業性の利点を有している。具体的には、10°Cにおける粘度に対する40°Cにおける粘度の比率が0.3~1.0の範囲にある。

【0049】

次に、本発明の水性分散体の使用方法について説明する。

本発明の水性分散体は、被膜形成能に優れているので、公知の成膜方法、例えばディッピング法、はけ塗り法、スプレーコート法、カーテンフローコート法等により各種基材表面に均一にコーティングし、必要に応じて室温付近でセッティングした後、乾燥又は乾燥と焼き付けのための加熱処理に供することにより、均一な樹脂被膜を各種基材表面に密着させて形成することができる。このときの加熱装置としては、通常の熱風循環型のオーブンや赤外線ヒーター等を使用すればよい。また、加熱温度や加熱時間としては、被コーティング物である基材の特性

や後述する硬化剤の種類、配合量等により適宜選択されるものであるが、経済性を考慮した場合、加熱温度としては、30~250°Cが好ましく、60~200°Cがより好ましく、90~160°Cが特に好ましく、加熱時間としては、1秒~20分間が好ましく、5秒~10分がより好ましく、10秒~5分が特に好ましい。

なお、使用前の水性分散体に上記の沈殿や析出物が生じている場合には、これらが取り除かれた状態で使用することが好ましい。

【0050】

また、本発明の水性分散体を用いて形成される樹脂被膜の厚さとしては、その用途によって適宜選択されるものであるが、0.01~100 μmが好ましく、0.1~50 μmがより好ましく、0.5~25 μmが特に好ましい。樹脂被膜の厚さが上記範囲となるように成膜すれば、均一性に優れた樹脂被膜が得られる。

なお、樹脂被膜の厚さを調節するためには、コーティングに用いる装置やその使用条件を適宜選択することに加えて、目的とする樹脂被膜の厚さに適した濃度の水性分散体を使用することが好ましい。このときの濃度は、調製時の仕込み組成により調節することができる。また、一旦調製した水性分散体を適宜希釈して調節してもよい。

【0051】

本発明の水性分散体は、そのままでも使用されるが、更に硬化剤を配合して得られる水性コーティング組成物を焼付硬化することにより、高度の被膜性能、すなわちより優れた加工性、耐水性、耐溶剤性等の性能を発現することができる。硬化剤としては、ポリエステル樹脂が有する官能基、例えばカルボキシル基や水酸基、特にカルボキシル基と反応性を有する硬化剤であれば特に限定されるものではなく、例えば尿素樹脂やメラミン樹脂やベンゾグアナミン樹脂等のアミノ樹脂、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物及びその各種ブロックイソシアネート化合物、多官能アジリジン化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有重合体、フェノール樹脂等が挙げられる。それらのうちの1種類を使用しても2種類以上を併用してもよい。上記した硬化剤の中でも、アミの樹脂、特にメラミン樹脂、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物及びその各種ブロックイソシアネート化合物、オキサゾリン基含有重合体、

カルボジイミド基含有化合物はポリエステル樹脂との反応性に優れることから好ましい。その中でも、メラミン樹脂を使用すると特に優れた耐溶剤性を有する樹脂被膜を形成することができる。

【0052】

メラミン樹脂とは、メラミンにホルムアルデヒドが付加縮合したものの総称であり、更にアルコール (R-OH) が付加縮合されたりすることにより、メラミンのアミノ基が①そのまま残存しているか ($-\text{NH}_2$) 、②イミノメチロール基 ($-\text{NHCH}_2\text{OH}$) 、③イミノアルキルエーテル基 ($-\text{NHCH}_2\text{OR}$) 、④ジメチロールアミノ基 ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$) 、⑤部分アルキルエーテル化ジメチロールアミノ基 ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}$) 、⑥完全アルキルエーテル化ジメチロールアミノ基 ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{OR})_2$) のいずれかの構造に変換され、しかもこれら①～⑥が縮合して高分子量化した複雑で様々な構造を含有する化合物である。

【0053】

メラミン樹脂の平均重合度としては5以下が好ましく、1～3.5がより好ましく、1.1～3が特に好ましい。

【0054】

そのようなメラミン樹脂としては、例えば三井サイテック株式会社よりサイメル325、サイメル303、サイメル370等のサイメルシリーズ、あるいはマイコート212等のマイコートシリーズとして入手できる。

【0055】

メラミン樹脂を配合して得られる本発明の水性コーティング組成物には、必要に応じて、有機アミン化合物でブロックされたp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸触媒を添加してもよい。

【0056】

多官能エポキシ化合物としては、一般的にグリシジルエーテルタイプ、グリシジルエステルタイプ、グリシジルアミンタイプ等のものが知られている。本発明において多官能エポキシ化合物は、上記のタイプに限定されず、エポキシ基を1分子中に2個以上有するものであり、3個以上有することにより、さらに耐水性

、耐溶剤性、加工性等を向上させることができるので好ましい。

【0057】

多官能エポキシ化合物の中でも、その分子構造中にベンゼン環、ナフタレン環等の芳香族環、シクロヘキサン環等の環状脂肪族環、トリアジン環等の複素環、特に芳香族環を有するものが、耐熱性、加工性等をより向上させることができることから好ましい。芳香族環を有する多官能エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、ビスフェノールS型、テトラブロモビスフェノールA型、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型等の一般にエポキシ樹脂として知られている重合体が挙げられる。

【0058】

多官能エポキシ化合物、特に芳香族環を有する多官能エポキシ化合物は、耐熱性と加工性とのバランスの観点から、JIS K-7234に記載されている環球法により測定された軟化点が40℃～120℃のものが好ましく、50℃～110℃がより好ましく、60～100℃がさらに好ましい。

【0059】

そのような多官能エポキシ化合物としては、例えばナガセ化成工業株式会社よりデナコールEM-150、デナキャストEM-101、デナキャストEM-103等として入手できる。

【0060】

多官能エポキシ化合物を配合して得られる本発明の水性コーティング組成物には、必要に応じて、硬化触媒が配合されてもよく、硬化触媒としては、第一アミン、第二アミン、第三アミン及びこれらの各種ポリアミン、イミダゾール類等が挙げられ、具体的には、第三アミンとしてトリエチレンジアミン、イミダゾール類として2-メチルイミダゾールを挙げることができる。これらは、ポリエステル樹脂のカルボキシル基やその無水物と多官能エポキシ化合物との反応促進に特に効果があり好ましく使用できる。

【0061】

多官能イソシアネート化合物とは、イソシアネート基を1分子中に2個以上有するものであり、3個以上有することにより、さらに耐水性、耐溶剤性、加工性

等を向上させることができるので好ましい。

ブロックイソシアネート化合物としては、上記ジイソシアネートのイソシアネート基の一部あるいは全てがカプロラクタム、フェノール、オキシム、有機アミン等、公知のブロック剤で安定化されたものが挙げられる。

【0062】

多官能イソネシアート化合物としては、例えば住友バイエルウレタン株式会社よりバイヒジュール3100、デスマジュールN3400、デスマジュールDN等、三井武田ケミカル株式会社よりタケネートWD720、タケネートWD725、タケネートWD730等、旭化成工業株式会社よりのデュラネートWB40-100、デュラネートWB40-80D、デュラネートWX-1741等として入手できる。

ブロックイソシアネートとしては、例えば住友バイエルウレタン株式会社よりバイヒジュールBL5140、バイヒジュールBL5235等、第一工業製薬株式会社よりエラストロンBN-69、エラストロンBN-69、エラストロンBN-77、エラストロンBN-27、エラストロンBN-04等、三井武田ケミカル株式会社よりタケネートWB-700、タケネートWB-720、タケネートWB-730、タケネートWB-920、タケネートXWB-72-K55等として入手できる。

【0063】

多官能イソネシアート化合物及びその各種ブロックイソシアネート化合物を配合して得られる本発明の水性コーティング組成物には、必要に応じて、硬化触媒が配合されてもよく、硬化触媒としては、ジ-n-ブチル錫ジラウレート、テトラ-n-ブチル錫、テトラメチルブタンジアミン等、錫系の硬化触媒が挙げられる。

【0064】

オキサゾリン基含有重合体とは、オキサゾリン基を分子中に1個以上有する重合体であり、通常オキサゾリン基含有重合体は、例えば特開平9-328656号公報に記載されているように、オキサゾリン誘導体を含むモノマー組成物を重合させて容易に得ることができる。そのようなオキサゾリン誘導体としては、例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチ

ル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等が挙げられる。また、オキサゾリン誘導体を含むモノマー組成物に含まれるオキサゾリン誘導体以外のモノマーとしては、オキサゾリン誘導体と共に重合し、かつ、オキサゾリン基に対して不活性な化合物であればよく、特に限定されるものではない。オキサゾリン基含有重合体中において、オキサゾリン誘導体に由来する構造単位が占める割合としては、5質量%以上であることが好ましい。

【0065】

オキサゾリン基含有重合体としては、例えば株式会社日本触媒よりエポクロス WS-500、エポクロスWS-700、エポクロスK1010E、エポクロスK1020E、エポクロスK1030E、エポクロスK2010E、エポクロスK2020E、エポクロスK2030E等として入手することができる。

【0066】

カルボジイミド基含有化合物とは、カルボジイミド基（-N=C=N-）を1分子中に1個以上有する化合物であり、通常2個以上のカルボジイミド基を有する重合体として市販されている。例えば日清紡績株式会社よりカルボジライトE-01、カルボジライトE-02、カルボジライトV-02、カルボジライトV-02-L2、カルボジライトV-04、カルボジライトV-06等として入手できる。

【0067】

硬化剤の配合量はポリエステル樹脂の硬化が達成されれば特に制限されないが、ポリエステル樹脂の有する各種基材への密着性や加工性等を損なわない範囲であることが好ましく、この観点から水性コーティング組成物中のポリエステル樹脂と硬化剤との質量比（不揮発分比）は、ポリエステル樹脂：硬化剤=99:1～60:40が好ましく、ポリエステル樹脂：硬化剤=97:3～70:30がより好ましく、ポリエステル樹脂：硬化剤=95:5～75:25がさらに好ましい。2種以上の硬化剤を配合する場合においては、それらの合計配合量が上記範囲内であればよい。

【0068】

また、硬化温度および硬化時間については、硬化剤の種類や形成しようとする樹脂被膜の厚み等に依存するため、一概に規定できないが、通常硬化温度としては80～250°Cであり、硬化時間としては10秒～30分である。

【0069】

【実施例】

以下に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

なお、各種の特性については以下の方法によって測定又は評価した。

【0070】

(1) ポリエステル樹脂の構成

$^1\text{H-NMR}$ 分析(バリアン社製、300MHz)より求めた。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル上に帰属・定量可能なピークが認められない構成モノマーを含む樹脂については、封管中230°Cで3時間メタノール分解を行った後に、ガスクロマトグラム分析に供し、定量分析を行った。

(2) ポリエステル樹脂の酸価

ポリエステル樹脂0.5gを50mlの水/ジオキサン=10/1(体積比)に溶解し、クレゾールレッドを指示薬としてKOHで滴定を行い、中和に消費されたKOHのmg数をポリエステル樹脂1gあたりに換算した値を酸価として求めた。

【0071】

(3) ポリエステル樹脂の水酸基価

ポリエステル樹脂3gを精秤し、無水酢酸0.6ml及びピリジン50mlとを加え、室温下で48時間攪拌して反応させ、続いて、蒸留水5mlを添加して、更に6時間、室温下で攪拌を継続することにより、上記反応に使われなかった分の無水酢酸も全て酢酸に変えた。この液にジオキサン50mlを加えて、クレゾールレッド・チモールブルーを指示薬としてKOHで滴定を行い、中和に消費されたKOHの量(W_1)と、最初に仕込んだ量の無水酢酸がポリエステル樹脂と反応せずに全て酢酸になった場合に中和に必要とされるKOHの量(計算値: W_0)とから、その差(W_0-W_1)をKOHのmg数で求め、これをポリエステル樹脂のg数で割った値を水酸基価とした。

(4) ポリエステル樹脂の重量平均分子量

重量平均分子量は、GPC分析(島津製作所製の送液ユニットLC-10ADvp型及び紫外-可視分光光度計SPD-6AV型を使用、検出波長: 254nm、溶媒: テトラヒドロフ

ラン、ポリスチレン換算)により求めた。

【0072】

(5) ポリエステル樹脂のガラス転移温度

ポリエステル樹脂10mgをサンプルとし、DSC(示差走査熱量測定)装置(パーキンエルマー社製DSC7)を用いて昇温速度10°C/分の条件で測定を行い、得られた昇温曲線中のガラス転移に由来する2つの折曲点の温度の中間値を求め、これをガラス転移温度(T_g)とした。

(6) ポリエステル樹脂水性分散体の固形分濃度

ポリエステル分散体を適量秤量し、これを150°Cで残存物(固形分)の質量が恒量に達するまで加熱し、ポリエステル樹脂固形分濃度を求めた。

【0073】

(7) ポリエステル樹脂水性分散体の粘度

株式会社トキメック社製、DVL-BII型デジタル粘度計(B型粘度計)を用い、温度10°C、40°Cにおける水性分散体の回転粘度(η_{10} 、 η_{40})をそれぞれ測定した。

(8) ポリエステル樹脂水性分散体中の有機溶剤の含有率

島津製作所社製、ガスクロマトグラフGC-8A[FID検出器使用、キャリアーガス:窒素、カラム充填物質(ジーエルサイエンス社製):PEG-HT(5%) - Uniport HP(60/80メッシュ)、カラムサイズ:直径3mm×3m、試料投入温度(インジェクション温度):150°C、カラム温度:60°C、内部標準物質:n-ブタノール]を用い、水性分散体または水性分散体Aを水で希釈したものを直接装置内に投入して、有機溶剤の含有率を求めた。検出限界は0.01質量%であった。

【0074】

(9) ポリエステル樹脂粒子のD(ave)

日本電子データム株式会社製、透過型電子顕微鏡(JEM200CX)を用い、倍率5万倍で任意の50個の観察を行い、各々の樹脂粒子について、短径を長径で除した値を求め、その平均値をD(ave)とした。

(10) ポリエステル樹脂粒子の平均粒径

日機装株式会社製、マイクロトラック粒度分布計UPA150(MODEL No.9340)を

用い、得られた数平均粒子径 (M_n) を平均粒径とした。

(11) 樹脂被膜の厚さ

厚み計（ユニオンツール社製、MICROFINE Σ ）を用いて、基材（実施例ではポリエチル（PET）フィルム（ユニチカ株式会社製、厚さ12 μm ）の厚みを予め測定しておき、水性分散体を用いて基材上に樹脂被膜を形成した後、この樹脂被膜を有する基材の厚みを同様の方法で測定し、その差を樹脂被膜の厚さとした。

【0075】

(12) 樹脂被膜の密着性

PETフィルム（ユニチカ株式会社製、厚さ12 μm ）上に形成させた被膜被膜（厚み約1 μm ）に、JIS Z1522に規定された粘着テープ（幅18mm）を端部を残して貼りつけ、その上から消しゴムでこすって十分に接着させた後に、粘着テープの端部をフィルムに対して直角としてから瞬間的に引き剥がした。この引き剥がした粘着テープ面を表面赤外分光装置（パーキンエルマー社製SYSTEM2000、Ge60°50×20×2mmプリズムを使用）で分析することにより、粘着テープ面に樹脂被膜が付着しているか否かを調べ、下記の基準によって樹脂被膜のPETフィルムに対する密着性を評価した。

○：粘着テープ面に樹脂被膜に由来するピークが認められない。

×：粘着テープ面に樹脂被膜に由来するピークが認められる。

【0076】

(13) インク剥がれの評価

PETフィルム（ユニチカ株式会社製、厚さ12 μm ）上に三菱鉛筆株式会社製油性マーカー「ピース」（中字・丸芯）で幅約2mm、長さ約10mmの線を引き、次いで、その線上を水性分散体（または水性分散体A）を染み込ませた筆で擦り、インク剥がれの有無を目視にて観察した。

○：10回擦った後、インク剥がれなし。

×：10回擦った後、インク剥がれあり。

【0077】

(14) 長期保存後の分子量低下率

水性分散体を40°Cで180日間保存し、保存前後の重量平均分子量を測定した。

水性分散体を40°Cで24時間真空乾燥して樹脂成分を得、これを上記(4)と同様の方法でGPC分析を行ない重量平均分子量を求めた。次式によって分子量低下率を計算し、分子量の安定性の指標とした。低下率の小さいものが安定性に優れている。

$$(分子量低下率) = [(M_0 - M_{180})/M_0] \times 100 (\%)$$

M_0 : 初期の重量平均分子量

M_{180} : 40°C、180日保存後の重量平均分子量

【0078】

実施例及び比較例で用いたポリエステル樹脂は、下記のようにして製造した。

[ポリエステル樹脂P-1、P-3、P-4、P-7、P-8]

テレフタル酸25.10kg、イソフタル酸10.76kg、エチレングリコール9.38kg、ネオペンチルグリコール13.48kgからなる混合物をオートクレーブ中で、260°Cで4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで触媒として三酸化アンチモンを1質量%含有するエチレングリコール溶液を1.57kg添加し、系の温度を280°Cに昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13Paとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、2時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、270°Cになったところでトリメリット酸907gを添加し、250°Cで1時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、窒素ガスで加圧状態においてシート状に樹脂を払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1~6mmの分画を採取し、粒状のポリエステル樹脂P-1として得た。

同様の方法で、酸成分とアルコール成分の構成が表1に示される構成となるようにして、ポリエステル樹脂P-3、P-4、P-7、P-8を得た。

【0079】

[ポリエステル樹脂P-2、P-5]

テレフタル酸24.85kg、イソフタル酸10.65kg、エチレングリコール11.18kg、ネオペンチルグリコール10.16kgからなる混合物をオートクレーブ中で、260°Cで4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで触媒として三酸化アンチモンを1質量%含有するエチレングリコール溶液を1.56kg添加し、系の温度を280°Cに昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13Paとした。この条件下でさらに重

縮合反応を続け、2時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、270°Cになつたところでトリメリット酸988gとネオペンチルグリコール356gを添加し、250°Cで1時間攪拌して、解重合反応を行つた。その後、窒素ガスで加圧状態にしておいてシート状に樹脂を払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1~6mmの分画を採取し、粒状のポリエスチル樹脂P-2として得た。

同様の方法で、酸成分とアルコール成分の構成が表1に示される構成となるようにして、ポリエスチル樹脂P-5を得た。

【0080】

[ポリエスチル樹脂P-6]

テレフタル酸35.51kg、エチレングリコール3.32kg、1,2-プロパンジオール21.95kgからなる混合物をオートクレーブ中で、240°Cで4時間加熱してエステル化反応を行つた。次いで触媒としてテトラ-n-ブチルチタネートを1質量%含有するエチレングリコール溶液を2.91kg添加し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13Paとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、4時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、230°Cになつたところでトリメリット酸1392gを添加し、230°Cで2時間攪拌して、解重合反応を行つた。その後、窒素ガスで加圧状態にしておいてシート状に樹脂を払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1~6mmの分画を採取し、粒状のポリエスチル樹脂P-6として得た。

【0081】

【表1】

ポリエスチル樹脂(呼称)	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
解重合剤 ^{a)} (モル比)	TMA(2) NPG(1.6)	TMA(2.2) NPG(1.6)	IPA(5)	TMA(2)	TMA(2) IPA(1.6) NPG(2)	TMA(3.1)	IPA(3) TMA(2)	IPA(5) TMA(3)
ポリエスチル樹脂の構成 成分 ^{a)} (モル比)	TPA IPA TMA ADA	70.7 29.3 2.0 -	70.0 30.0 2.2 -	73.5 31.5 - -	55.9 30.3 2.0 13.8	100.0 1.6 2.0 -	100.0 3.1 2.0 -	95.0 - 8.0 -
アルコール アルコール 成分 ^{a)} (モル比)	EG NPG PG BAEO	45.0 55.0 - -	60.5 41.1 - -	32.4 37.3 - 30.3	52.0 48.0 - -	30.5 71.5 - -	24.8 75.2 - -	44.3 55.7 - -
酸価(mgKOH/g)	14.1	16.7	17.8	14.8	21.2	21.6	30.3	48.1
水酸基価(mgKOH/g)	0.5	9.7	1.2	0.8	11.2	1.0	1.0	1.0
重量平均分子量	29500	21000	14800	28400	19000	17000	9800	7100
ガラス転移温度(°C)	66	66	72	46	68	85	68	66
合計	100	101.6	100	100	102	100	100	100

a) TPA:テレフタル酸, IPA:イソフタル酸, TMA:トリメリット酸, ADA:アジピン酸,
EG:エチレングリコール, NPG:ネオペシチルグリコール, BAE0:2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン
PG:1,2-ブロベンジオール

【0082】

また、上記のポリエスチル樹脂を用い、下記の方法によってポリエスチル樹脂水性分散体Aを得た。

【ポリエスチル樹脂水性分散体A E-1~E-8】

ジャケット付きの密閉できる2リットル容ガラス容器を備えた攪拌機(特殊機

化工業株式会社製、T.K.ロボミックス) を用いて、300gのポリエステル樹脂P-1、180gのイソプロピルアルコール、9.2gのトリエチルアミン及び510.8gの蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼(ホモディスパー)の回転速度を7000rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、完全浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10分後にジャケットに熱水を通して加熱した。そして系内温度を73~75°Cに保ってさらに30分間攪拌した。その後、ジャケット内に冷水を流し、回転速度を4000rpmに下げて攪拌しつつ室温(約25°C)まで冷却して、乳白色の均一なポリエステル樹脂水性分散体E-1を得た。

また、同様の操作を下記表2に示す仕込み組成で行うことにより、ポリエステル樹脂水性分散体AとしてE-2~E-8を得た。

なお、上記のポリエステル樹脂水性分散体Aを得る際の仕込み組成、及び、得られたポリエステル樹脂水性分散体Aについて測定した固形分濃度を下記表2に示す。

【0083】

【表2】

ポリエステル樹脂 水性分散体A (呼称)	種類(呼称)	仕込み組成			蒸留水 [g]	[質量%]
		ポリエステル樹脂 [g]	イソフロピルアルコール [g]	トリエチルアミン [g]		
E-1	P-1	300	180	9.2	510.8	30.3
E-2	P-2	300	180	10.8	509.2	30.1
E-3	P-3	300	180	11.6	508.4	30.2
E-4	P-4	300	180	9.6	510.4	30.4
E-5	P-5	300	150	13.8	536.2	30.5
E-6	P-6	300	150	14.1	535.9	30.3
E-7	P-7	300	150	16.4	533.6	30.0
E-8	P-8	300	150	26.0	524.0	30.2

【0084】

実施例1

E-1 700gと蒸留水189gを1Lの2口丸底フラスコに仕込み、メカニカルスターラーとリービッヒ型冷却器を設置し、フラスコをオイルバスで加熱していく、水性媒体を除去した。約360gの水性媒体を除去したところで、加熱を終了し、室温で冷却した。冷却後、フラスコ内の液状成分を600メッシュ（あやたたみ織り）のフィルターで濾過を行い、濾液の固体分濃度を測定したところ、40.8質量%であった。この濾液を攪拌しながら蒸留水を添加し、固体分濃度が35質量%になるよ

うに調整して、本発明のポリエステル樹脂水性分散体S-1を得た。調整後の固形分濃度は35.2質量%であった。

また、この水性分散体の外観を目視で観察したところ、沈殿や層分離の見られない均一なものであった。次いで、得られた水性分散体を、基材としての二軸延伸PETフィルム（ユニチカ株式会社製、厚さ12μm）上に、卓上型コーティング装置（安田精機製、フィルムアプリケータNo.542-AB型、バーコータ装着）を用いてコーティングした後、130℃に設定されたオーブン中で1分間加熱することにより、PETフィルム上に厚さ1μmの透明な樹脂被膜を形成させた。

【0085】

また、その他の特性値は下記の通りであった。

粘度： $\eta_{10} = 7 \text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\eta_{40} = 4 \text{mPa}\cdot\text{s}$

水溶性有機溶剤の含有率：0.05質量%

D (ave) : 0.95

平均粒径：90nm

樹脂被膜の密着性：○

インク剥がれの評価：○

長期保存後の分子量低下率：0.9%

【0086】

実施例2～7

E-2～E-7を使用し、実施例1と同様にして、水性分散体S-2～S-7を得た。これらの水性分散体の外観を目視で観察したところ、沈殿や層分離の見られない均一なものであった。

次いで、これらの水性分散体を用いて、実施例1と同様の操作により、PETフィルム上に厚さ1μmの樹脂被膜を形成させた。

その他の特性については、表3に示す。

【0087】

実施例8

S-1 100gをマグネチックスターラーで攪拌しながら、メラミン樹脂のイソブタノール溶液（三井サイテック株式会社製、サイメル325、不揮発分80質量%）を8

g添加することにより、本発明の水性コーティング組成物を得た。次いで、得られた水性コーティング組成物を、市販のティンフリースチール（TFS、厚さ0.2mm）上に、卓上型コーティング装置（安田精機製、フィルムアプリケータNo.542-A B型、バーコータ装着）を用いてコーティングした後、200°Cに設定されたオーブン中で3分間加熱することにより、TFS上に厚さ1μmの透明な樹脂被膜を形成させた。

このようにして得られた樹脂被膜を、メチルエチルケトン（MEK）を染み込ませたガーゼで擦り、常温で乾燥後、樹脂被膜の外観を目視で観察したところ、全く変化しておらず、優れた耐溶剤性を有することがわかった。

また、上記と同様の評価をS-1単独で行ったところ、樹脂被膜は白化した。

【0088】

実施例9

製造直後の水性分散体S-1と40°Cで180日保存後のS-1とを、それぞれ基材としての二軸延伸PETフィルム（ユニチカ社製、厚さ12μm）上に、卓上型コーティング装置（安田精機製、フィルムアプリケーターNo.542-AB型、バーコータ装着）を用いてコーティングした後、130°Cに設定されたオーブン中で1分間加熱することにより、PETフィルム上に厚さ1μmの透明な樹脂被膜を形成させた。

次いで、得られた両樹脂被膜を60°Cの熱水中に30分間浸漬し、常温で乾燥後、樹脂被膜の外観を目視にて観察したところ、両樹脂被膜共に溶解や白化が見られず、耐水性が良好であることがわかった。

また、両樹脂被膜をイソプロパノールを染み込ませたガーゼで擦り、常温で乾燥後、樹脂被膜の外観を目視にて観察したところ、両樹脂被膜共に全く変化しておらず、優れた耐溶剤性を有することがわかった。

【0089】

比較例1

水性分散体AのE-1を使用して本発明の水性分散体と同様の評価を行った。インク剥がれの評価を行ったところ、10回擦った後にインクの剥がれが観測され、評価は×となった。

その他の特性については、表3に示す。

【0090】

比較例2

E-8を使用し、実施例1と同様にして、水性分散体S-8を得た。これらの水性分散体の外観を目視で観察したところ、沈殿や層分離の見られない均一なものであった。樹脂被膜の密着性を評価したところ、粘着テープ面に樹脂被膜に由来するピークが認められた。

その他の特性については、表3に示す。

【0091】

【表3】

	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
水性分散体	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	E-1 ^(*)	S-8
上記水性分散体を作製する ために使用した水性分散体A	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	-	E-8
固形分濃度(質量%)	35.2	35.3	35.1	35.2	34.8	34.9	35.3	30.3	35.3
粘度 (mPa·s)	η_{10} η_{40}	7 4	8 4	7 5	9 4	10 5	8 4	83 22	10 4
有機溶剤の含有率(質量%)	0.05 0.95	0.06 0.94	0.04 0.93	0.05 0.94	0.04 0.95	0.05 0.93	0.06 0.93	17.8 52	0.06 92
D(ave)	90 ○	85 ○	103 ○	92 ○	110 ○	73 ○	○ ○	測定不可 ○	0.93 70
平均粒径(nm)	1.2 ○	1.2 ○	0.5 ○	2.1 ○	0.6 ○	0.5 ○	1.8 ○	4.3 ○	2.0 ○
樹脂被膜の密着性	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
インク剥がれの評価	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
長期保存後の分子量低下率(%)	0.9 ○	0.9 ○	1.2 ○	0.5 ○	2.1 ○	0.6 ○	0.5 ○	1.8 ○	4.3 ○
※)水性分散体A									

【0092】

以上の実施例及び比較例から、本発明の水性分散体は有機溶剤の含有率が低減されたため、分子量の安定性が向上したことがわかる。また、本発明の水性分散体においては、有機溶剤の含有率が低減されているため、耐溶剤性の悪いインク層上にコーティングした場合でも、インク滲みやインク剥がれが起こらないこと

が示されている。また、環境温度による粘度変化が小さいので、作業性にも優れている。さらに、良好な長期保存安定性が達成されている。

【0093】

【発明の効果】

本発明のポリエステル樹脂水性分散体は分子量安定性に優れているため、長期間保存された本発明の水性分散体を用いても、加工性（作業性）、耐水性および耐溶剤性に優れた被膜を得ることができる。

また、本発明のポリエステル樹脂水性分散体は有機溶剤の量が有効に低減されているため、環境保護、職場環境の改善の立場から優れており、また当該分散体を耐溶剤性の悪い基材上や耐溶剤性の悪いインク層上にコーティングしても、基材表面が損傷したり、インク滲みやインク剥がれが起こったりしない。

【0094】

また、本発明の水性分散体は、耐熱水性や耐溶剤性及び加工性にも優れたポリエステル樹脂被膜を形成することができるので、塗料や各種コーティング剤におけるバインダー成分として好適であり、各種フィルムのアンカーコート、缶の内面又は外面コーティング、鋼板塗料、プレコートメタル塗料、接着剤、表面処理剤、インキ、纖維処理剤、紙塗工剤等の用途に用いて、それらの性能を向上させることができる。

さらに、本発明の水性分散体は有機溶剤の含有率が少ないので、上記用途において、より広範囲な基材に好適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子量安定性に優れたポリエステル樹脂水性分散体およびその製造方法および水性コーティング組成物を提供すること。

【解決手段】 酸価が8~40mgKOH/gでありかつ重量平均分子量が9000以上であるポリエステル樹脂と有機溶剤とを含有し、該有機溶剤の含有率が0.5質量%未満であることを特徴とするポリエステル樹脂水性分散体。ポリエステル樹脂と塩基性化合物を水性媒体中に仕込んで水性化を行なうことにより、まず有機溶剤の含有率が0.5質量%以上のポリエステル樹脂水性分散体を得、次いで前記水性分散体から有機溶剤を除去することを特徴とする上記ポリエステル樹脂水性分散体の製造方法。上記ポリエステル樹脂水性分散体に、硬化剤を配合して得られることを特徴とする水性コーティング組成物。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000004503]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

氏 名 ユニチカ株式会社